

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

**2 282 860**

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

A2

**DEMANDE  
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

(21)

**N° 75 26731**

Se référant : au brevet d'invention n. 72.19934 du 2 juin 1972.

(54) Nouvelles compositions tinctoriales pour fibres kératiniques en particulier des cheveux humains et nouvelles diaza-mérocyanines entrant dans des compositions.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). **A 61 K 7/13.**

(22) Date de dépôt ..... 29 août 1975, à 16 h 24 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée dans le Grand-Duché de Luxembourg le 30 août 1974, n. 70.835 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 13 du 26-3-1976.

(71) Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France.

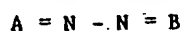
(72) Invention de : Gérard Lang et Andrée Ormancey, épouse Bugaut.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

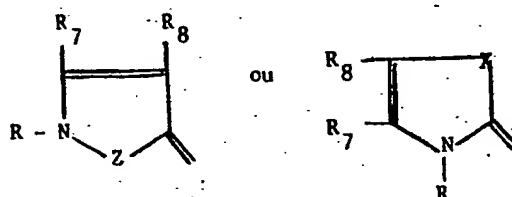
(74) Mandataire : Alain Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

La demanderesse a décrit et revendiqué dans sa demande de brevet principal, N° 72 19 934, des compositions tinctoriales pour cheveux essentiellement caractérisées par le fait qu'elles renferment en solution, une diazamérocyanine ou un sel de diazamérocyanine de formule



dans laquelle A est un hétérocycle azoté à 5 ou 6 chaînons de formule

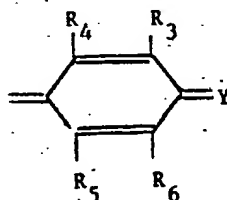


où R désigne un radical alcoyle inférieur renfermant de 1 à 4 atomes de carbone ou un reste phényle éventuellement substitué, X désigne un atome d'oxygène ou de soufre, un reste NR', où R' représente un radical alcoyle inférieur, un reste -CH<sub>2</sub> éventuellement substitué par un ou deux radicaux alcoyles inférieurs, un reste éthylénique ou un reste -C=N-  
R''

20 où R'' désigne un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle inférieur ;  
Z représente un reste éthylénique ou un radical -NR''' où R''' désigne un reste alcoyle inférieur ;

R<sub>7</sub> représente un atome d'hydrogène, un reste alcoyle inférieur, ou un reste phényle, R<sub>8</sub> un atome d'hydrogène ou un reste alcoyle inférieur, ou bien R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> ensemble avec les atomes de carbone auxquels ils sont liés, constituent un cycle benzénique condensé éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène ou restes alcoyle, alcoxy ou nitro ;

30 B représente entre autres un hétérocycle azoté à 5 ou 6 chaînons, susceptible de renfermer d'autres hétéroatomes, et non identiques à l'hétérocycle figuré par A ou un cycle de formule

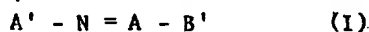


dans laquelle Y représente un atome d'oxygène ou un reste = N<sup>+</sup>  $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$  Z<sup>-</sup>

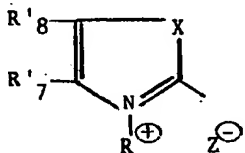
40 où R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alcoyle

inférieur ou un reste phényle et  $Z^-$  un anion dérivé d'un acide organique ou minéral, tel qu'un ion halogénure, comme un ion iodure, chlorure, bromure, un ion fluoroborate, perchlorate, sulfate, bisulfate ou acétate,  $R_4$  et  $R_6$  représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste alcoyle ou alcoxy inférieur renfermant de 1 à 4 atomes de carbone,  $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un reste alcoyle ou alcoxy inférieur ou un reste phénylcarbamyle, tandis que  $R_5$  représente un atome d'hydrogène ou un reste amino éventuellement alcoylé ou acylé,  $R_5$  et  $R_6$  pouvant par ailleurs former ensemble avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, un cycle benzénique condensé, ou la forme mésomère de celle-ci.

La demanderesse a découvert maintenant que l'introduction dans les compositions tinctoriales de colorants de formule



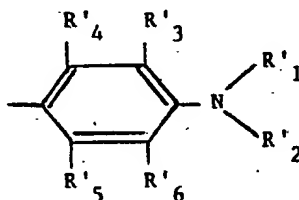
dans laquelle  $A'$  est un hétérocycle azoté à six chaînons de formule



15

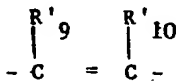
où  $R$  désigne un radical alcoyle inférieur renfermant de 1 à 4 atomes de carbone,  $X$  désigne un reste éthylénique et  $B'$  représente un cycle de formule

20



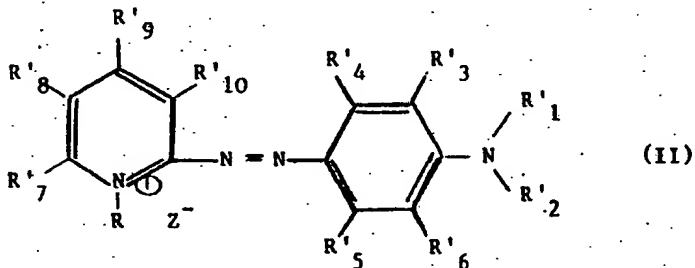
25

caractérisé par le fait que le reste éthylénique correspond à la formule



30

de telle sorte que les colorants objet de la présente demande répondent à la formule générale



35

(II)

dans laquelle : R représente un groupement alcoyle inférieur de 1 à 4 atomes de carbone,

R'<sub>10</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupement alcoyle inférieur de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence méthyle ;

5 R'<sub>9</sub> représente un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur de 1 à 4 atomes de carbone de préférence méthyle, ou un groupement -CN ;

R'<sub>8</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que de préférence un atome de chlore, un groupement alcoyle inférieur de 1 à 4 atomes de carbone de préférence un groupement méthyle ;

10 R'<sub>7</sub> représente un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur de préférence méthyle ou un groupement cyano ;

R'<sub>1</sub> signifie un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur ou hydroxy-alcoyle inférieur, comportant de 1 à 4 atomes de carbone et de préférence  $\beta$ -hydroxyéthyle ;

15 R'<sub>2</sub> signifie un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur, hydroxy-alcoyle inférieur, comportant 1 à 4 atomes de carbone et de préférence  $\beta$ -hydroxyéthyle, phényle ;

R'<sub>3</sub> et/ou R'<sub>6</sub> représente un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur de 1 à 4 atomes de carbone et de préférence méthyle, ou un groupement alcoxy inférieur de 1 à 4 atomes de carbone et de préférence méthoxy,

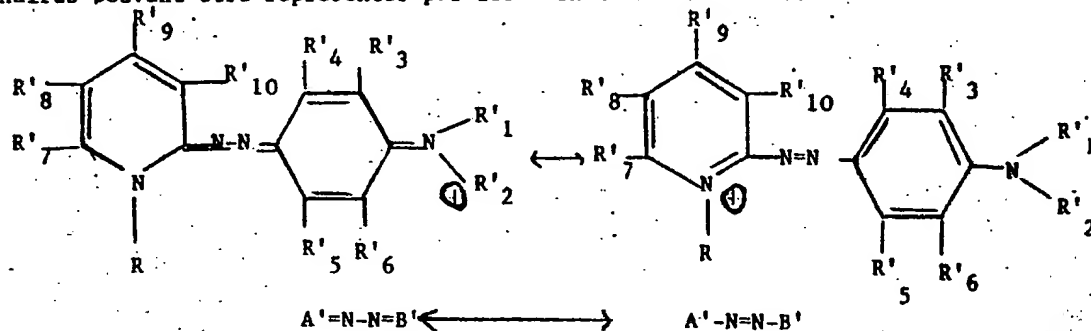
20 R'<sub>4</sub> et/ou R'<sub>5</sub> représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que de préférence du chlore, un groupement alcoyle inférieur ayant 1 à 4 atomes de carbone et de préférence méthyle, un groupement nitro, amino ou acétylamino,

R'<sub>5</sub> et R'<sub>6</sub> peuvent également former un cycle insaturé à 6 chaînons portant un substituant chélaté et de préférence hydroxyle avec un des atomes d'azote de la liaison azoïque (auquel cas R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub>, R'<sub>3</sub>, R'<sub>4</sub> représentent uniquement un atome d'hydrogène),

Z<sup>-</sup> pouvant être un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel que halogénure (iodure, chlorure, bromure), fluoroborate, perchlorate, sulfate,

30 acétate et en particulier méthosulfate ou la forme mésomère de ceux-ci permettait d'obtenir des compositions présentant des propriétés tinctoriales améliorées du fait de la plus grande solubilité de ces composés.

Les composés ainsi définis sont des colorants azoïques quaternaires pouvant être représentés par les deux formes mésomères

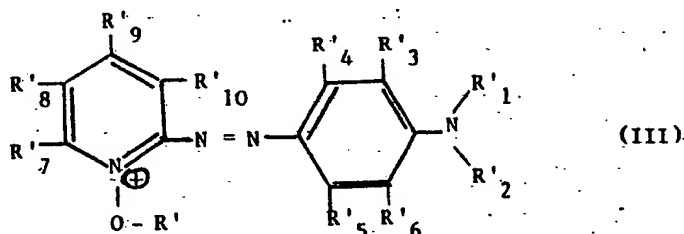


Les colorants de formule générale II conduisent à des compositions tinctoriales présentant une affinité accrue pour les fibres kératiniques et, en particulier pour les cheveux humains.

D'autre part, les teintures réalisées à l'aide de ce type de colorants présentent une solidité à la lumière améliorée.

Par rapport aux colorants connus et entre autres ceux décrits dans la demande principale, ceux de la présente demande offrent l'avantage d'une plus grande solubilité dans les solvants habituellement utilisés en cosmétique tels que l'eau, les alcools et leurs mélanges.

Les composés entrant dans la définition de la formule générale (II) utilisables dans les compositions suivant l'invention, sont des composés nouveaux ou connus préparés par la demanderesse suivant un procédé connu mettant en oeuvre des composés de formule



décrits dans le brevet français 73 22 158.

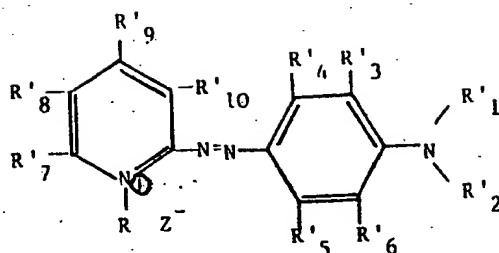
Parmi les composés connus, on peut citer les sels de dialcoyl-amino-4' benzène azo-1':2 alcoyle-1 pyridinium dont le cycle pyridinium n'est pas substitué en position 3 et 4, mais peut éventuellement porter en position 5 et 6 un groupement méthyle et en particulier les sels de méthosulfate de ces composés.

D'autres composés particulièrement intéressants et connus sont des sels de dialcoylamino-4' benzène azo-1':2 alcoyl-1 pyridinium dont le cycle pyridinium est substitué en 3 et/ou 4 ainsi qu'éventuellement en 5 et/ou 6 par un groupement méthyle, ou un atome de chlore en position 5. On peut également citer parmi ces composés, les composés substitués en 5 par un atome de chlore et dont la position 3 et 4 sur le cycle pyridinium n'est pas substituée.

Le cycle benzénique des composés cités ci-dessus peut bien entendu être substitué en 2' par un atome de chlore, un groupement méthyle, nitro, amino ou acétylamino, en 5' par un groupement méthyle ou méthoxy.

Le groupement amino en 4' peut être substitué par des groupements alcoyle tels que méthyle ou éthyle ou par un groupement hydroxylcoyle tel que  $\beta$ -hydroxyéthyle.

Les composés nouveaux de formule générale (II) utilisés dans les compositions suivant l'invention répondent à la formule générale



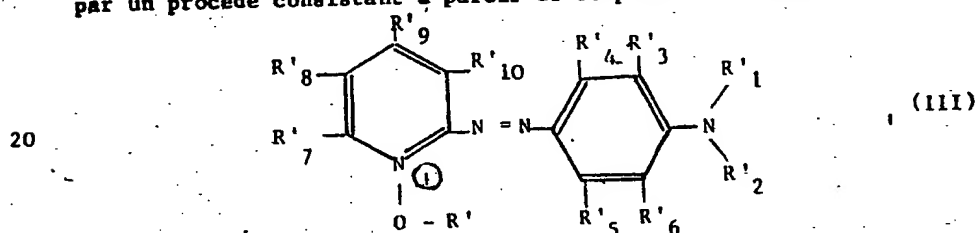
5

dans laquelle  $R'_{10}$ ,  $R'_8$ ,  $R'_3$ ,  $R'_4$ ,  $R'_5$ ,  $R'_6$ ,  $R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R$  et  $Z^-$  ont les significations indiquées plus haut dans la définition de la formule générale (II) et où  $R'_9$  ou  $R'_7$  représentent un groupement cyano, quelques soient les significations des substituants mentionnés ci-dessus.

10

D'autres composés nouveaux utilisés dans les compositions de l'invention sont des composés répondant à la formule générale (II) dans laquelle  $R'_9$  et  $R'_7$  sont différents du groupement cyano, lorsque  $R'_5$  et  $R'_6$  forment un cycle insaturé à 6 chaînons portant un substituant hydroxy chélaté avec un atome d'azote de la liaison azoïque auquel cas,  $R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R'_3$  et  $R'_4$  signifient hydrogène,  $R'_{10}$ ,  $R'_8$ ,  $R$  et  $Z^-$  ayant les mêmes significations qu'indiquées précédemment.

Les composés répondant à la formule générale (II) sont préparés par un procédé consistant à partir de composés de formule

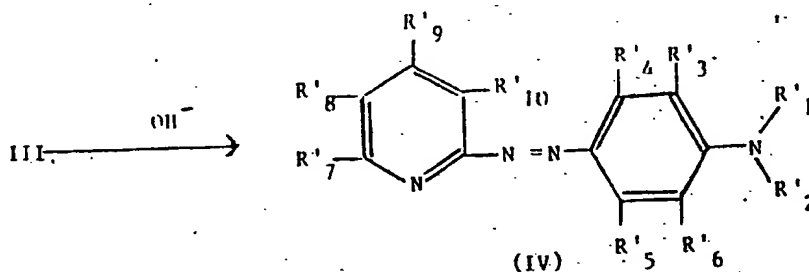


20

tels que décrits dans le brevet français 73-22 158. Ces composés sont soumis à l'action d'alcali de façon à obtenir un composé de formule IV selon un mécanisme bien connu

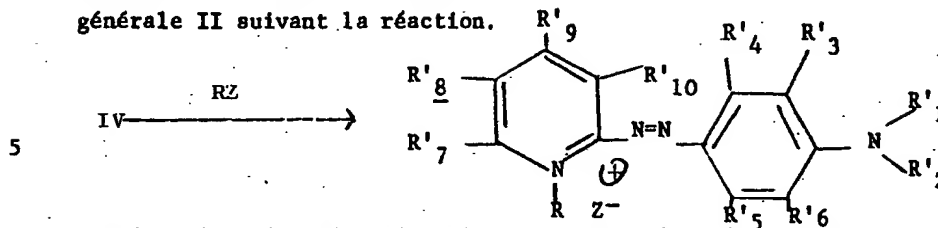
25

30



les composés IV étant enfin traités par un agent alcoylant RZ où R et Z ont la

significations mentionnées plus haut de façon à obtenir les composés de formule générale II suivant la réaction.



où R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub>, R'<sub>3</sub>, R'<sub>4</sub>, R'<sub>5</sub>, R'<sub>6</sub>, R'<sub>7</sub>, R'<sub>8</sub>, R'<sub>9</sub>, R'<sub>10</sub>, Z et R ont les significations mentionnées ci-dessus.

La présente invention a également pour objet des compositions tinctoriales pour fibres kératiniques et, en particulier, pour cheveux humains, qui se présentent sous la forme de solutions.

Les compositions selon l'invention sont des solutions aqueuses ou hydroalcooliques que l'on prépare facilement par dissolution dans l'eau ou dans un mélange eau-alcool d'un ou plusieurs composés de formule (II).

La concentration des colorants de formule II dans les compositions tinctoriales selon l'invention peut varier dans de larges limites, en raison de la grande affinité de ces composés pour les fibres kératiniques. Cette concentration est généralement comprise entre 0,0005 et 5 % en poids et de préférence entre 0,01 et 1,5 %.

Le pH desdites compositions est généralement compris entre 3 et 12. On l'ajuste à la valeur souhaitée par addition d'un acide tel que l'acide orthophosphorique, l'acide citrique ou l'acide acétique ou d'une base telle que la triéthanolamine, la monoéthanolamine ou l'ammoniaque.

Les compositions selon l'invention peuvent ne renfermer que des colorants de formule II, auquel cas elles permettent d'obtenir sur les cheveux des nuances riches en reflets qui vont de l'orangé au bleu.

Ces compositions peuvent toutefois renfermer d'autres colorants directs, tels que par exemple des colorants azoïques ou anthraquinoniques, des colorants nitrés de la série benzénique, des indoanilines, des indophénols ou des indamines.

Elles peuvent également renfermer différents adjuvants habituellement utilisés en cosmétique, par exemple des tensioactifs anioniques, cationiques non ioniques, amphotères ou zwiterioniques, des oxydants, des synergistes ou des stabilisateurs de mousse, des séquestrants, des surgraissants, des épaississants, des conservateurs, des agents gonflants, des agents de pénétration, des émollients ou des parfums. Elles peuvent d'autre part être conditionnées en flacons aérosols.

La teinture des cheveux humains à l'aide des compositions tinctoriales selon l'invention s'effectue de la manière habituelle par application de la composition sur les cheveux, avec lesquels on la laisse en contact pen-

dant un temps variant de 3 à 30 minutes, cette application étant suivie de rinçage et éventuellement du lavage et du séchage des cheveux.

La présente invention a également pour objet des lotions de mise en plis capillaires caractérisées par le fait qu'elles renferment en solution hydroalcoolique au moins une résine cosmétique et au moins un composé de formule (II) telle que définie ci-dessus.

Les lotions de mise en plis selon l'invention renferment généralement de 20 à 70% en poids d'un alcool de bas poids moléculaire et de 1 à 3% en poids de résine cosmétique.

10 Parmi les résines cosmétiques entrant dans la composition de ces lotions de mise en plis, on peut citer les polymères filmogènes tels que la polyvinylpyrrolidone, les copolymères polyvinylpyrrolidone/acétate de vinyle, les copolymères d'acétate de vinyle et d'un acide carboxylique insaturé tel que l'acide crotonique, les copolymères résultant de la copolymérisation  
15 d'acétate de vinyle, d'acide crotonique et d'un ester acrylique ou méthacrylique, les copolymères résultant de la copolymérisation d'acétate de vinyle et d'un éther alcoyle vinylique, les copolymères résultant de la copolymérisation d'acétate de vinyle, d'acide crotonique et d'un ester vinylique d'un acide à longue chaîne hydrocarbonée ou encore d'un ester allylique ou méthallylique  
20 d'un acide à longue chaîne hydrocarbonée ; les copolymères résultant de la copolymérisation d'un ester dérivant d'un alcool insaturé et d'un acide à courte chaîne hydrocarbonée, d'un acide insaturé à courte chaîne et d'au moins un ester dérivant d'un alcool saturé à courte chaîne et d'un acide insaturé, les copolymères résultant de la copolymérisation d'au moins un ester insaturé  
25 et au moins un acide insaturé.

Parmi les résines préférées, on peut citer la polyvinylpyrrolidone ayant un poids moléculaire de 10.000 à 70.000, les copolymères acide crotonique 10%, acétate de vinyle 90% d'un poids moléculaire de 10.000 à 70.000, les copolymères polyvinylpyrrolidone (PVP)-acétate de vinyle (AV) ayant un poids  
30 moléculaire de 30.000 à 200.000, le rapport PVP:AV étant compris entre 30:70 et 70:30, les copolymères anhydride maléique-éther méthylvinylique dans un rapport molaire de préférence de 1:1 ayant une viscosité spécifique comprise entre 0,1 et 3,5 lorsqu'elle est mesurée à 25°C et à une concentration de 1 g dans 100 cm<sup>3</sup> de méthyléthylcétone ; les monoéthylesters, monoisopropylesters  
35 ou monobutylesters du copolymère de l'anhydride maléique et du méthylvinyléther ; le copolymère de l'anhydride maléique et de butylvinyléther, le rapport molaire de l'anhydride maléique au butylvinyléther étant 1:1, les terpolymères méthacrylate de méthyle (15-25%)-méthacrylate de stéaryle (18-28%)-méthacrylate de diméthyle aminoéthyle (52-62 %) quaternisés au sulfate de diméthyle, les ter-  
40 polymères acétate de vinyle (75-85%)-stéarate d'allyle (10-20%)-acide allyloxy-



acétique (3-10%). Ces résines sont mises en oeuvre dans la proportion de 1 à 3% en poids.

Les alcools de bas poids moléculaire convenant à la réalisation des lotions de mise en plis selon l'invention sont de préférence l'éthanol et l'isopropanol.

Le pH des lotions de mise en plis selon l'invention est généralement compris entre 3 et 8.

Les lotions de mise en plis selon l'invention peuvent renfermer uniquement des colorants de formule (II), auquel cas elles constituent ce qu'il est convenu d'appeler des compositions nuancantes. Toutefois, elles peuvent également renfermer d'autres colorants directs tels que ceux mentionnés ci-dessus. Elles peuvent par ailleurs renfermer aussi des adjuvants tels que ceux précédemment cités.

Les lotions de mise en plis selon l'invention s'emploient de la manière habituelle par application sur les cheveux humides préalablement lavés et rincés, suivie d'enroulement et de séchage des cheveux.

Les colorants de formule (II) peuvent également être mis en oeuvre sous forme de laques pour cheveux, caractérisées par le fait qu'elles renferment en solution alcoolique au moins une résine cosmétique et au moins un composé de formule (II).

Les alcools utilisés dans les laques selon l'invention sont des alcools de bas poids moléculaire tels que l'éthanol ou l'isopropanol.

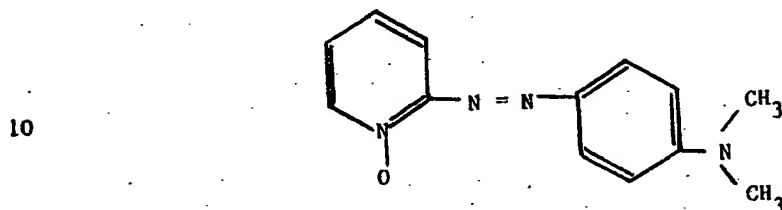
Les résines cosmétiques mises en oeuvre peuvent être celles précédemment mentionnées. Elles sont incorporées à la composition à raison de 1 à 3% en poids.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans présenter pour celle-ci un caractère limitatif.

EXEMPLE 1

Préparation du méthosulfate de diméthylamino-4' benzène-azo-1':2 méthyl-1 pyridinium.

A). Préparation de la diméthylamino-4' benzène-azo-1' : 2 pyridine N-oxyde  
5 de formule



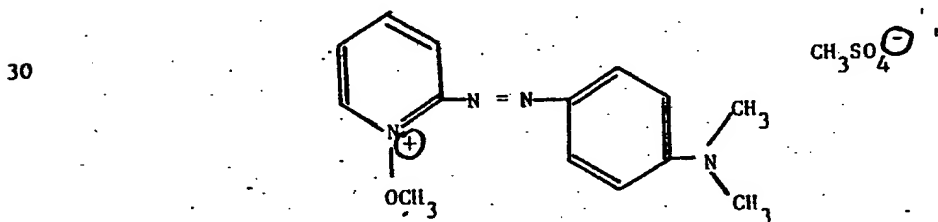
On ajoute lentement, en maintenant la température à + 5°C, une  
15 solution refroidie à 0°C de 0,1 mole de chlorure de N-oxy pyridyl-2 diazonium  
préparée selon KATRITZKY, J.C.S. 1957 p.191, à une solution de 12,1 g de  
N,N-diméthylaniline dans 12 cm<sup>3</sup> d'acide acétique.

On agite pendant 30 mn. puis on ajoute deux fois 40 cm<sup>3</sup> d'acétate  
de sodium en solution aqueuse à 40%. On filtre le précipité obtenu, on lave  
20 à l'eau et on sèche. Après recristallisation dans l'alcool à 50% on obtient  
un produit ayant un point de fusion de 188°C.

Analyse élémentaire pour C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O

Calculé : % C	64,45	H	5,79	N	23,15
Trouvé : %	64,25		6,11		22,95

B) Préparation du méthosulfate de diméthylamino-4' benzène-azo-1':2 méthoxy-1  
pyridinium de formule

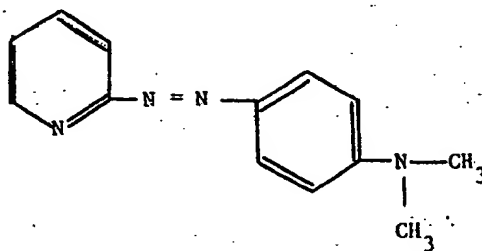


On met en suspension dans 100 cm<sup>3</sup> de N-méthyl pyrrolidone-2  
35 0,1 mole de composé obtenu dans l'étape A. On ajoute goutte à goutte sous agi-  
tation vigoureuse 35 cm<sup>3</sup> de sulfate de diméthyle et on agite pendant 1 heure.  
On filtre puis on lave avec 35 cm<sup>3</sup> d'acétone et on recristallise dans l'alcool.  
Le produit obtenu a un point de fusion de 197°C.

Analyse élémentaire :  $C_{15}H_{20}N_4O_5S$

Calculé : % C 48,90 H 5,43 N 15,22  
 Trouvé : % 49,08 5,62 15,10

C) Préparation de la diméthylamino-4' benzène-azo-1' : 2 pyridine de formule



10

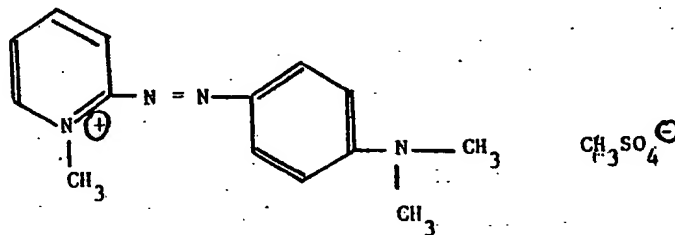
On dissout dans 600 cm<sup>3</sup> d'alcool à 90% et 42 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque concentré 0,1 mole de composé obtenu dans l'étape B. On chauffe pendant 1 heure au reflux puis on distille le solvant sous pression réduite. Le résidu est repris par 100 cm<sup>3</sup> d'eau et filtré. Après recristallisation dans le cyclohexane, on obtient un produit ayant un point de fusion de 112°C.

Analyse élémentaire :  $C_{13}H_{14}N_4O$

Calculé : % C 69,00 H 6,2 N 24,8  
 Trouvé : % 69,03 5,93 25,06

D) Préparation du méthosulfate de diméthylamino-4' benzène-azo-1' : 2 méthyl-1 pyridinium de formule

20



25

On dissout dans 100 cm<sup>3</sup> de N-méthyl pyrrolidone-2, 0,1 mole de composé obtenu dans l'étape C. On ajoute goutte à goutte sous agitation vigoureuse 19,5 cm<sup>3</sup> de diméthylsulfate. On agite pendant 1 heure puis on filtre, on lave par 35 cm<sup>3</sup> d'acétone et on recristallise dans l'alcool.

30

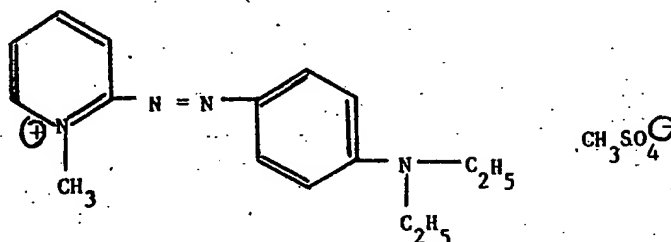
Le produit obtenu a un point de fusion de 210°C.

Analyse élémentaire :  $C_{15}H_{20}N_4O_4S$

Calculé : % C 51,12 H 5,68 N 15,95  
 Trouvé : % 51,12 5,77 16,04

EXEMPLE 2

Préparation du méthosulfate de diéthylamino-4' benzène-azo-1':2  
méthyl-1 pyridinium de formule :



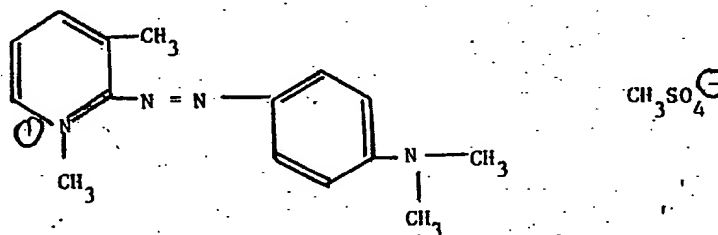
Ce composé est obtenu selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, à la seule différence que l'on utilise dans l'étape A, une solution de N,N-diéthylaniline. Le produit résultant a un point de fusion de 129°C.

Analyse élémentaire :  $C_{17}H_{24}N_4O_4S$

Calculé : % C	53,70	H	6,32	N	14,73
Trouvé : %	53,34		6,49		14,72

EXEMPLE 3

Préparation du méthosulfate de diméthylamino-4' benzène-azo-1':2  
diméthyl-1,3 pyridinium de formule :



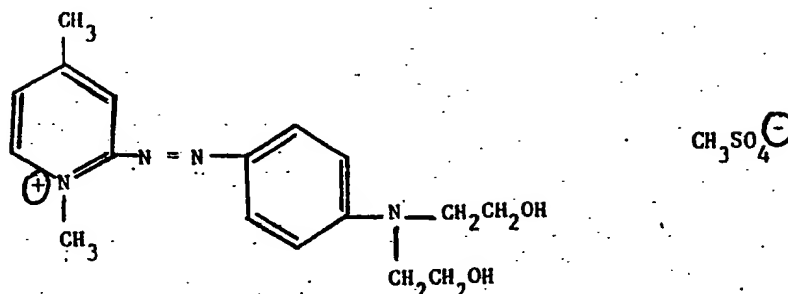
Ce composé est obtenu selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, à la seule différence que l'amine diazotée est l'amine-2 méthyl-3 pyridine N-oxyde. Le point de fusion du produit résultant est de 210°C.

Analyse élémentaire :  $C_{16}H_{22}N_4O_4S$

Calculé : % C	52,44	H	6,01	N	15,30
Trouvé : %	52,47		6,16		15,11

EXEMPLE 4

Préparation du méthosulfate de bis ( $\beta$ -hydroxyéthyl) amino-4' benzène-azo-1':2 diméthyl-1,4 pyridinium de formule :



10

Ce composé est obtenu selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, à la seule différence que le sel de diazonium utilisé dans l'étape A dérive de l'1-amino-2 méthyl-4 pyridine N-oxyde et que le dérivé aniline utilisé est la N,N( $\beta$ -hydroxyéthyl)aniline. Après recristallisation dans l'alcool, on obtient un produit ayant un point de fusion de 165°C.

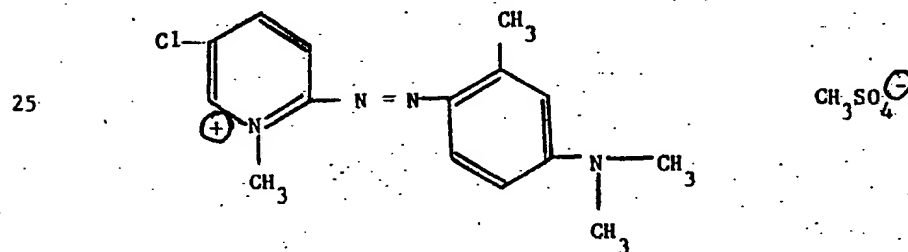
Analyse élémentaire :  $C_{18}H_{26}N_4O_6S$

Calculé : % C 50,70    H 6,10    N 13,13

Trouvé : % 50,73    6,11    13,27

EXEMPLE 5

Préparation du méthosulfate de diméthylamino-4' méthyl-2' benzène-azo-1':2 chloro-5 méthyl-1 pyridinium de formule :



30

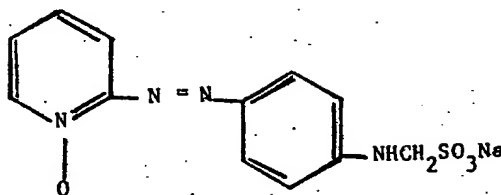
Ce composé est obtenu selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, à la seule différence que l'on utilise dans l'étape A, le chlorure de N-oxyypyridyl-2. chloro-4 diazonium, et la méthyl-3 N,N-diméthyl aniline. Le produit fond à 242°C.

EXEMPLE 6

Préparation du méthosulfate d'1-amino-4' benzène-azo-1':2 méthyl-1 pyridinium.

35

A) Préparation du sel de sodium de l'acide oxy-1' pyridine-azo 2':4 anilino méthyl sulfonique de formule :



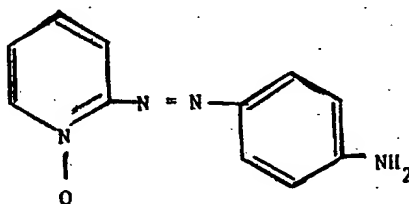
0,11 mole de sel (A) de l'aniline sont dissous dans 17 cm<sup>3</sup> d'eau. On ajoute 53 g d'acétate de sodium cristallisé et on refroidit à +5°C. On ajoute lentement une solution froide de 0,1 mole de chlorure de N-oxypyridyl-2 diazonium préparée selon KATRITZKI, J.C.S. 1957 p.191. On ajoute ensuite 130 g d'acétate de sodium cristallisé et on laisse réagir pendant 1 heure. On essore et on sèche sur de l'anhydride phosphorique. Le produit recristallisé dans l'eau a un point de fusion de 160°C.

15 Analyse élémentaire : C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> Na, 3 H<sub>2</sub>O

Calculé : % C 37,50 H 4,32 N 14,55

Trouvé : % 37,99 3,46 14,26

B) Préparation de l'amino-4' benzène-azo-1':2 pyridine N-oxyde de formule :



25 On dissout 0,1 mole de composé obtenu dans l'étape A dans 200 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque à 10% et on chauffe pendant 5 heures à 60°C. On laisse refroidir puis on filtre, on lave à l'eau et on sèche. Le produit recristallisé dans le méthanol a un point de fusion de 300°C (déc.)

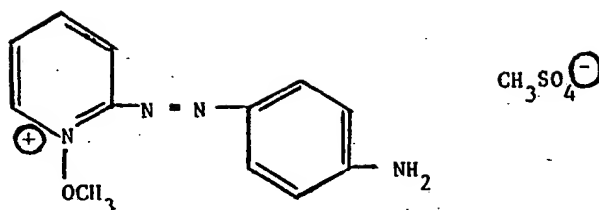
30 Analyse élémentaire : C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O

Calculé : % C 61,70 H 4,67 N 26,17

Trouvé : % 61,79 4,93 25,99

C) Préparation du méthosulfate d'amino-4' benzène-azo-1':2 méthoxy-1 pyridinium, de formule :

5

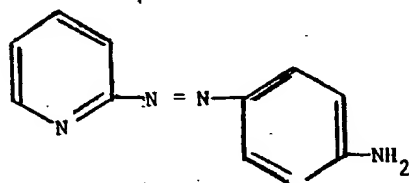


On dissout 0,1 mole de composé obtenu dans l'étape B dans 100 cm<sup>3</sup> de N-méthylpyrrolidone-2. On ajoute goutte à goutte 12,5 cm<sup>3</sup> de diméthylsulfate et on laisse en contact pendant une nuit. Le colorant est précipité par addition d'acétate d'éthyle. On filtre, on lave à l'alcool puis à l'éther et on sèche.

10

D) Préparation de 1' amino-4' benzène-azo-1':2 pyridine de formule :

15

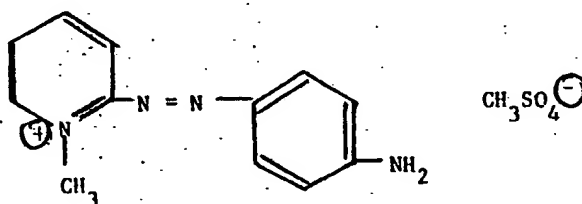


On dissout 0,1 mole de composé obtenu dans l'étape C dans 600 cm<sup>3</sup> d'alcool à 90% et 42 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque concentré et on chauffe au reflux pendant 1 heure. Le solvant est distillé sous pression réduite et le produit est recristallisé dans l'acétate d'éthyle.

20

E) Préparation de méthosulfate d' amino-4' benzène-azo-1':2 méthyl-1 pyridinium de formule :

25



On dissout 0,1 mole de composé obtenu dans l'étape D dans 100 cm<sup>3</sup> de N-méthylpyrrolidone-2. On ajoute sous agitation 12,5 cm<sup>3</sup> de diméthylsulfate et on laisse réagir pendant 1 h.30. On ajoute 400 cm<sup>3</sup> d'acétate d'éthyle, on décante l'huile obtenue et on cristallise dans l'alcool absolu. Le produit a un point de fusion de 193°C.

30

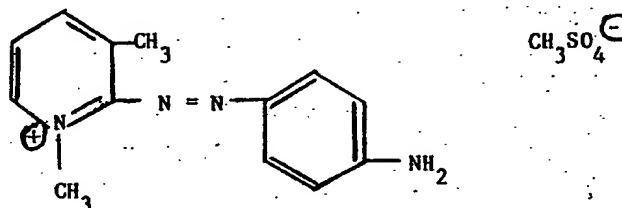
Analyse élémentaire pour C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S :

35

Calculé : %	C	48,15	H	4,94	N	17,29
Trouvé : %		48,28		5,00		17,21

EXEMPLE 7

Préparation du méthosulfate d' amino-4' benzène-azo-1':2 diméthyl-1,3 pyridinium de formule :



Ce composé est obtenu selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 6, l'amine diazotée étant l' amino-2 méthyl-3 pyridine N-oxyde. Après recristallisation dans l'alcool absolu, le produit a un point de fusion de 183°C.

Analyse élémentaire :  $C_{14}H_{18}N_4O_4S$

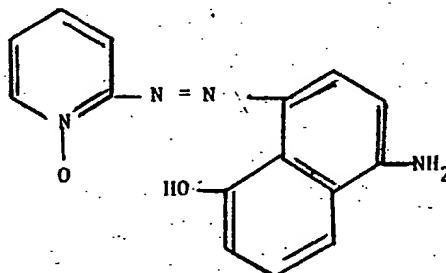
Calculé : % C 49,70      H 5,33      N 16,56

Trouvé : % 49,54      5,35      16,35

EXEMPLE 8

Préparation de méthosulfate d' amino-4' hydroxy-8' naphtalène azo-1':2 méthyl-1 pyridinium.

A) Préparation de l' amino-4' hydroxy-8' naphtalène-azo-1':2 pyridine N-oxyde de formule :

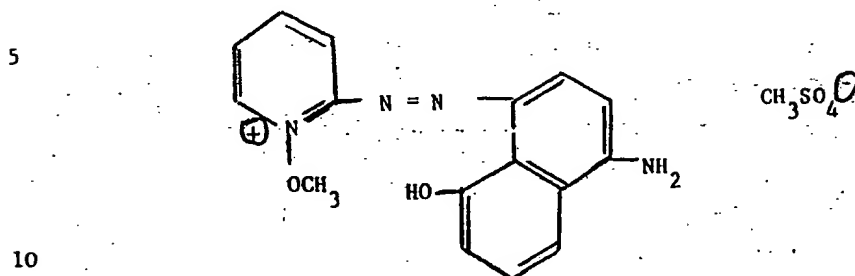


On ajoute, en maintenant la température à +5°C, une solution refroidie à 0°C de 0,1 molé de chlorure de N-oxyypyridyl-2 diazonium préparée selon KATRITZKI, J.C.S. 1957 p.191, à une solution de monochlorhydrate d'acétoxy-5 naphtylamine-1 dans 900 cm<sup>3</sup> d'acide acétique à 80%. Le mélange réactionnel est amené à pH 4 par addition d'acétate de sodium. On agite pendant 30 minutes puis on ajoute 1,5 litre d'eau, on filtre et on sèche. Le produit obtenu est dissout dans 450 cm<sup>3</sup> de méthoxy-2 éthanol. On ajoute 150 cm<sup>3</sup> de lessive de soude et on agite pendant 30 minutes. On jette dans 3 litres d'eau, on neutralise à l'acide acétique et on sèche. Le produit a un



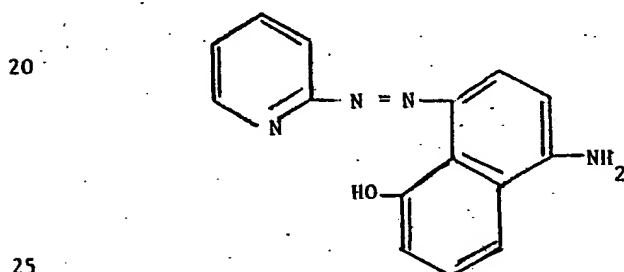
point de fusion de 280°C. (dec.)

B) Préparation du méthosulfate d' amino-4' hydroxy-8' naphthalène-azo-1':2 méthoxy-1 pyridinium de formule :



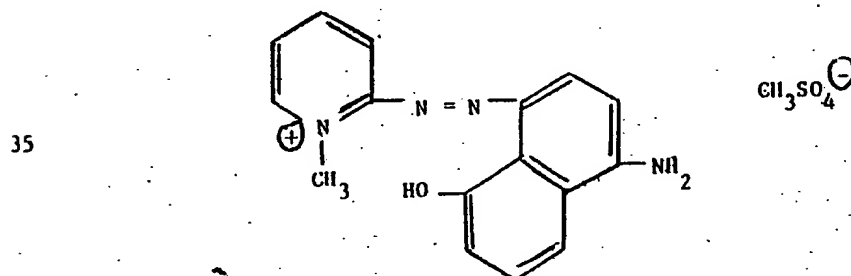
On dissout 0,1 mole de composé obtenu dans l'étape A dans 125 cm<sup>3</sup> de N-méthylpyrrolidone-2 et on ajoute goutte à goutte sous agitation 15 cm<sup>3</sup> de diméthylsulfate. On agite jusqu'à fin de réaction. Le produit est filtré après addition d'acétate d'éthyle au mélange réactionnel.

C) Préparation de l' amino-4' hydroxy-8' naphthalène-azo-1':2 pyridine de formule :



On dissout 0, 1 mole de composé obtenu dans l'étape B dans 1 litre d'alcool à 90% et 100 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque concentré. On chauffe au reflux pendant 1 heure et on évapore à sec. Le produit est empâté dans l'eau, filtré et séché.

30 D) Préparation du méthosulfate d' amino-4' hydroxy-8' naphthalène-azo-1':2 méthyl-1 pyridinium de formule :

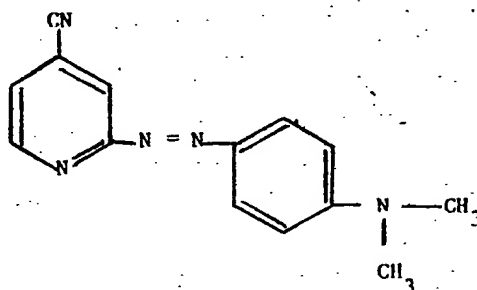


On dissout 0,1 mole de composé obtenu dans l'étape C dans 125 cm<sup>3</sup> de N-méthyl pyrrolidone-2. On ajoute goutte à goutte sous agitation 15 cm<sup>3</sup> de diméthylsulfate et on agite jusqu'à réaction complète. Le produit est précipité par addition d'acétate d'éthyle. Le produit a un point de fusion de 250°C. (déc.).

#### EXEMPLE 9

Préparation du méthosulfate de diméthylamino-4' benzène azo-1':2 cyano-4 méthyl-1 pyridinium.

A) Préparation de la diméthylamino-4' benzène-azo-1':2 cyano-4 pyridine de formule :



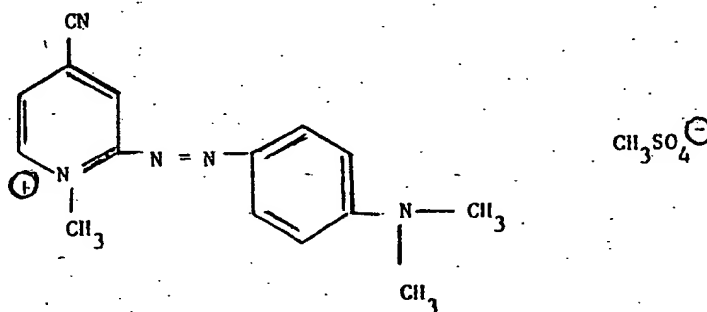
On dissout 0,1 mole de composé obtenu dans l'exemple 1 étape B dans 40 cm<sup>3</sup> d'eau et on ajoute goutte à goutte sous agitation 10 g de cyanure de sodium dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau. On chauffe à 80°C pendant 3 heures, puis on laisse refroidir et on filtre. Le produit recristallisé dans le chloroforme a un point de fusion de 190°C.

Analyse élémentaire : C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>

Calculé : % C 66,95    H 5,18    N 27,87

Trouvé : % 66,81    5,18    27,78

B) Préparation du méthosulfate de diméthylamino-4' benzène-azo-1':2 cyano-4 méthyl-1 pyridinium de formule :



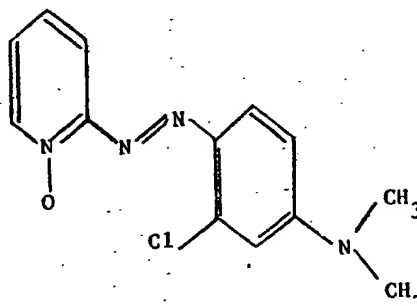
On dissout 0,1 mole de composé obtenu dans l'étape A dans 300 cm<sup>3</sup> de N-méthylpyrrolidone-2 et on ajoute goutte à goutte 15 cm<sup>3</sup> de diméthylsulfate. On chauffe à 50°C jusqu'à réaction complète. Le produit est précipité par addition d'acétate d'éthyle et purifié par chromatographie sur colonne de silicagel. Le produit a un point de fusion de 208°C.

EXEMPLE 10

Préparation du méthosulfate de chloro-2' diméthylamino-4' benzène azo-1':2 méthyl-1 pyridinium.

A) Préparation de la chloro-2' diméthylamino-4' benzène azo-1':2 pyridine N-oxyde, de

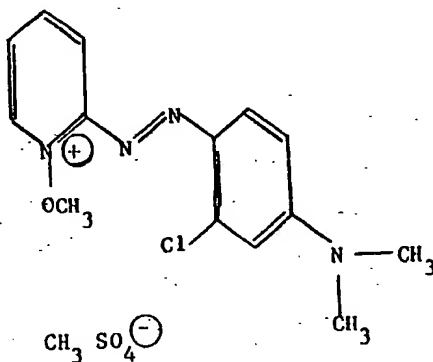
5 formule :



10

On dissout 5 g (0,032 mole) de méta-chloro N,N-diméthylaniline dans 6 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, et on refroidit la solution à 5°C. On ajoute alors  
15 lentement une solution de sel de diazonium obtenue selon l'exemple 1 à partir de 0,032 mole d'amino-2 pyridine N-oxyde. Le précipité obtenu est mis en suspension dans de l'eau et on ajoute une solution saturée de bicarbonate de sodium jusqu'à neutralité. On essore, sèche et cristallise le colorant obtenu dans de l'alcool éthylique. Il fond à 202°C.

20 B) Préparation du méthosulfate de chloro-2' diméthylamino-4' benzène azo-1':2 méthoxy-1 pyridinium :

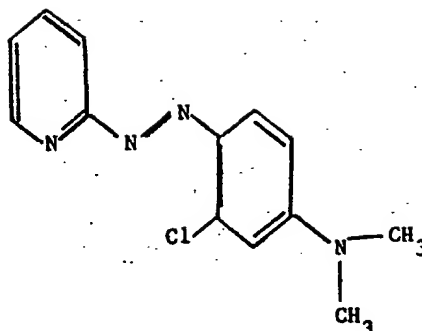


25

30

On dissout 4,45 g du composé obtenu dans l'étape A dans 11,15 cm<sup>3</sup> de N-méthyl pyrrolidone et on ajoute goutte à goutte et en agitant 1,70 cm<sup>3</sup> de sulfate de diméthyle. On maintient l'agitation 1 heure, filtre le précipité formé, et lave à l'acétone.

35 C) Préparation de la chloro-2' diméthylamino-4' benzène azo-1':2 pyridine :

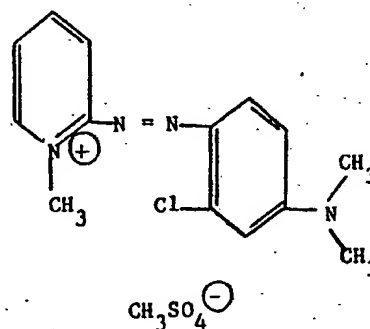


10

A une solution de 4,75 g du composé obtenu dans l'étape B dans 73 cm<sup>3</sup> d'éthanol à 90%, on ajoute 5 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque concentré. On chauffe ensuite à reflux jusqu'à ce que la réaction soit terminée. La solution est alors concentrée à sec sous pression réduite et le produit de réaction est purifié par chromatographie sur colonne de silicagel en utilisant de l'acétate d'éthyle comme éluant.

15

D) Préparation du méthosulfate de chloro-2' diméthylamino-4' benzène azo-1':2 méthyl-1 pyridinium :



20

25

On dissout 3 g du composé obtenu dans l'étape C dans 7 cm<sup>3</sup> de N-méthyl pyrrolidone et en agitant fortement on ajoute lentement 1,2 cm<sup>3</sup> de sulfate de diméthyle. On maintient l'agitation 1 heure après la fin de l'addition et essore le précipité obtenu ; ce dernier est ensuite lavé à l'acétate d'éthyle et séché. On purifie le colorant par cristallisation dans l'éthanol. Il fond à 225°C.

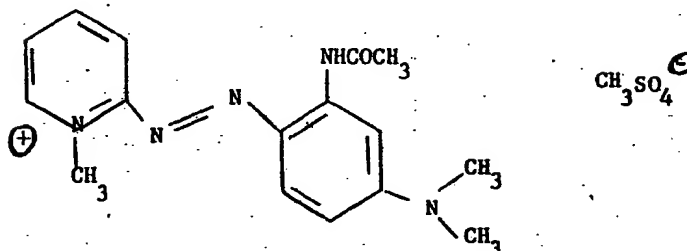
Analyse  $C_{15}H_{19}N_4O_4 S Cl$

Calculé % N 14,48

Trouvé % 14,72 - 14,41.

EXEMPLE 11

Préparation du méthosulfate d'acétylamino-2' diméthylamino-4' benzène-azo-1':2 méthyl-1 pyridinium de formule



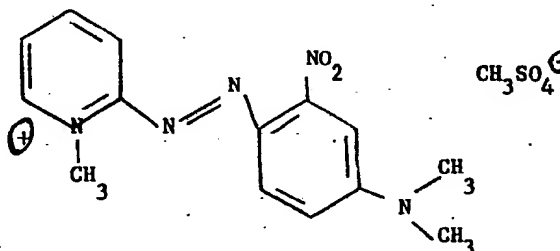
Ce composé est obtenu selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, à la seule différence que l'on utilise dans l'étape A, une solution de méta acétylamino N,N-diméthylaniline. Le produit résultant fond à 222°C après recristallisation dans le méthanol.

Analyse élémentaire :  $C_{17}H_{23}N_5O_5S$

Calculé en %	C 49,89	H 5,62	N 17,11
trouvé en %	49,66	5,45	17,31

EXEMPLE 12

Préparation du méthosulfate de nitro-2' diméthylamino-4' benzène-azo-1':2 méthyl-1 pyridinium de formule



Ce composé est préparé selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, à la seule différence que l'on utilise dans l'étape A, une solution de méta nitro N,N-diméthylaniline. Le produit obtenu fond à 254°C, après recristallisation dans le méthanol.

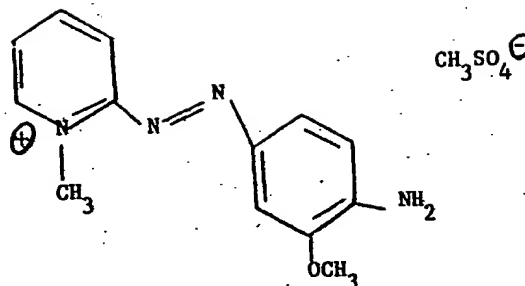
Analyse élémentaire :  $C_{15}H_{19}N_5O_6S, 1/2 CH_3OH$

calculé en %	C 45,00	H 5,08	N 16,94
trouvé en %	44,81	5,33	17,08

EXEMPLE 13

Préparation du méthosulfate d'amino-4' méthoxy-3' benzène-azo 1':2 méthyl-1 pyridinium de formule :

5



10 Ce composé est obtenu selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, à la seule différence que l'on utilise dans l'étape A, une solution d'orthoanisidine. Le point de fusion du produit résultant est de 205°C après recristallisation dans l'alcool.

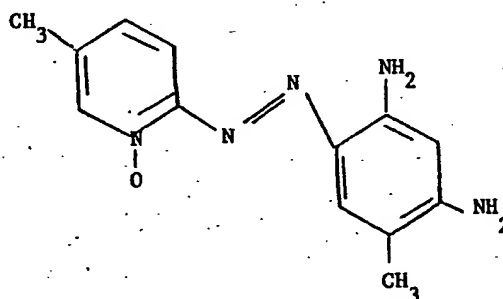
15 Analyse élémentaire :  $C_{14}H_{18}N_4O_5S$   
 Calculé en % C 47,30 H 5,08 N 15,82  
 trouvé en % 47,28 5,28 15,72

#### EXEMPLE 14

Préparation du méthosulfate de diamino-2',4' méthyl-5' benzène-azo-1':2 diméthyl-1,5 pyridinium.

20 A) Préparation de la diamino-2',4' méthyl-5' benzène-azo-1':2 méthyl-5 pyridine N-oxyde de formule

25

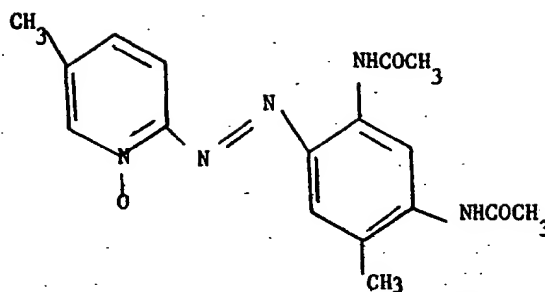


30

On ajoute lentement, en maintenant la température à +5°C, une solution refroidie à 0°C de 0,1 mole de chlorure de méthyl-5 N-oxypyridyl-2 diazonium préparée selon KATRITZKY, J. Chem. Soc. 1957, page 191, à une solution de 12,2 g de diamino-2,4 toluène dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique.

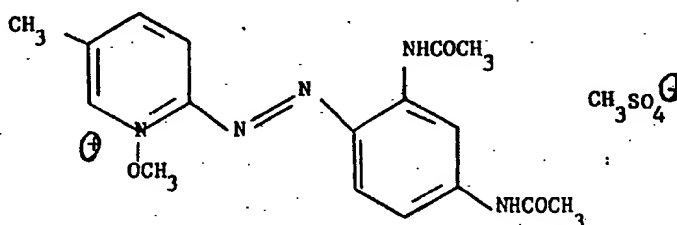
35 On agite pendant 30 mn puis on ajoute 34 g d'acétate de sodium cristallisé. On filtre le précipité obtenu, on lave à l'eau et on sèche.

B) Préparation de la diacétylamino-2',4' méthyl-5' benzène-azo-1':2 méthyl-5 pyridine N-oxyde de formule



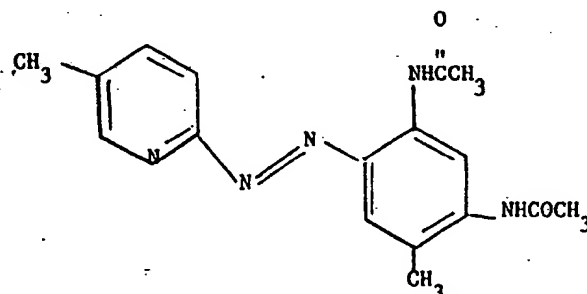
On dissout 0,1 mole de composé obtenu dans l'étape A dans 300 cm<sup>3</sup> d'acide acétique; on ajoute 88 g d'anhydride acétique goutte à goutte et on chauffe pendant 2 heures sur bain marie bouillant. On laisse refroidir et on verse le mélange réactionnel sur 500 g de glace. La solution ainsi obtenue est neutralisée au carbonate de sodium. On filtre le précipité obtenu, on lave à l'eau et on sèche.

C) Préparation du méthosulfate de diacétylamino-2',4' méthyl-5' benzène-azo-1':2 méthoxy-1 méthyl-5 pyridinium de formule



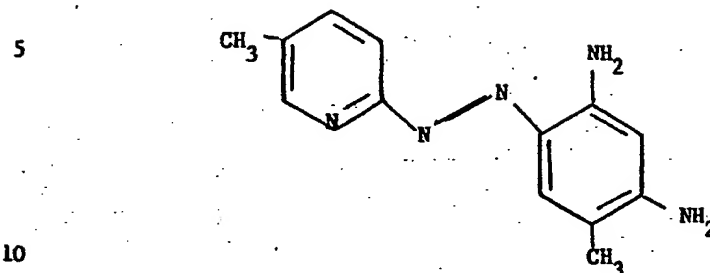
On dissout 0,1 mole de composé obtenu dans l'étape B dans 160 cm<sup>3</sup> de N-méthyl pyrrolidone-2. On ajoute goutte à goutte, sous agitation vigoureuse 9 cm<sup>3</sup> de sulfate de diméthyle. On laisse en contact pendant une nuit puis on ajoute encore 2 cm<sup>3</sup> de sulfate de diméthyle. On filtre le précipité obtenu, on lave à l'acétone et on sèche.

D) Préparation de la diacétylamino-2',4' méthyl-5' benzène-azo-1':2 méthyl-5 pyridine de formule



On dissout 0,1 mole de composé obtenu dans l'étape C dans 2300 cm<sup>3</sup> d'alcool à 90 %. On ajoute 190 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque concentré et on laisse agiter pendant 45 mn à température ambiante. On distille le solvant sous pression réduite. Le résidu est repris par 100 cm<sup>3</sup> d'eau, filtré et séché.

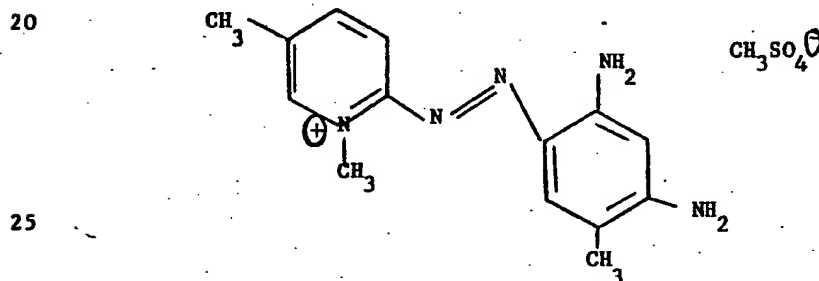
E) Préparation de la diamino-2',4' méthyl-5' benzène-azo-1':2 méthyl-5 pyridine de formule



On dissout 0,1 mole de composé obtenu dans l'étape D dans 100 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique 5 N et on chauffe au reflux pendant 3 heures. Le mélange réactionnel est refroidi et neutralisé par addition de bicarbonate de sodium. On extrait au chloroforme puis on distille le solvant sous pression réduite. Le produit est purifié par chromatographie sur silicagel en utilisant le dichloroéthane comme éluant.

15

F) Préparation du méthosulfate de diamino-2',4' méthyl-5' benzène-azo-1':2 diméthyl-1,5 pyridinium de formule



On dissout dans 7500 cm<sup>3</sup> de dichloroéthane, 0,1 mole de composé obtenu dans l'étape E. On ajoute goutte goutte 10 cm<sup>3</sup> de sulfate de diméthyle et on laisse agiter pendant 30 mn. On filtre et on recristallise le produit obtenu dans l'alcool. Il fond à 252°C.

30

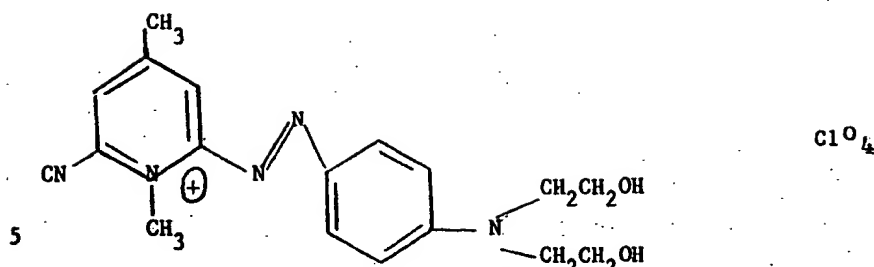
analyse élémentaire : C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S

Calculé en %	C 49,08	H 5,72	N 19,04
trouvé en %	48,78	5,88	19,28

#### EXEMPLE 15

35 Préparation du perchlorate de bis (β-hydroxyéthyl) amino-4' benzène-azo-1':2 cyano-6 diméthyl-1,4 pyridinium de formule

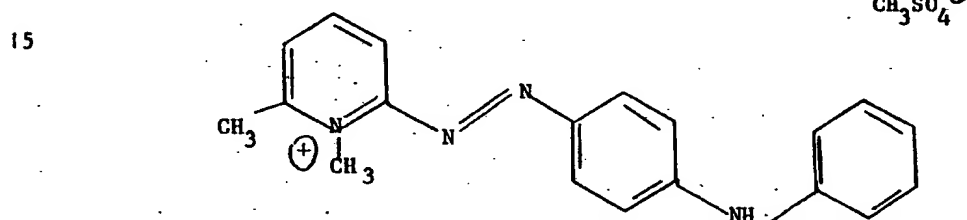




Ce composé est obtenu selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 9 à la seule différence que l'on utilise dans l'étape A, une solution de méthosulfate de bis ( $\beta$ -hydroxyéthyl) amino-4' benzène-azo-1':2 méthoxy-1 méthyl-4 pyridinium. Le produit est purifié par dissolution dans l'eau et addition d'une solution aqueuse de perchlorate de sodium. Il fond à 210°C en se décomposant.

#### EXEMPLE 16

Préparation du méthosulfate de phénylamino-4' benzène azo-1':2 diméthyl-1,6 pyridinium de formule



20 Ce composé est obtenu selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, à la seule différence que l'on utilise dans l'étape A, le chlorure de méthyl-6 N-oxy-pyridyl-2 diazonium et la diphenylamine. Le produit recristallisé dans le méthanol fond à 220°C-222°C.

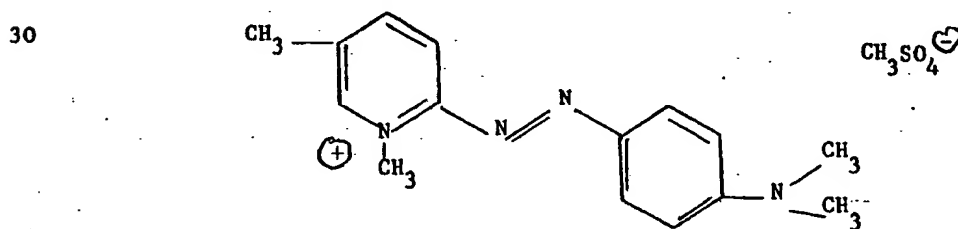
25

Analyse élémentaire :  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_5\text{S}$

calculé en %	C 49,89	H 5,62	N 17,11
trouvé en %	49,66	5,45	17,31

#### EXEMPLE 17

Préparation du méthosulfate de diméthylamino-4' benzène-azo-1':2 diméthyl-1,5 pyridinium de formule



35 Ce composé est obtenu selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, à la seule différence que l'on utilise dans l'étape A, le chlorure de méthyl-5 N-oxy-pyridyl-2 diazonium et la même N,N-diméthylaniline.

Le produit recristallisé dans l'éthanol fond à 168°C.

Analyse élémentaire :  $C_{16}H_{22}N_4O_4S$

calculé en %            C 52,48                            H 6,01                            N 15,30

trouvé en %            52,18                            6,07                            15,22

- 5 Ce même composé préparé suivant des méthodes classiques, peut également être utilisé dans les compositions présentement décrites.

#### EXEMPLES DE COMPOSITIONS

##### EXEMPLE I :

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- 10 - méthosulfate d'acétylamino-2' diméthylamino-4' benzène azo-1':2 méthyl-1 pyridinium..... 0,02 g
- amino-2 hydroxy-4 benzène azo-1:1' hydroxy-4' benzène..... 0,02 g
- 15 - copolymère quaternaire de vinylpyrrolidone/acrylate de dialcoyle inférieur amino alcoyle de poids moléculaire environ 1 000 000, (vendu sous la dénomination GAFQUAT 755)..... 1 g
- Eau q.s..... 100 g

- 20 Cette composition est appliquée durant 5 minutes sur cheveux naturellement gris à 95 % de cheveux blancs lavés au shampooing préalablement.

On obtient une nuance gris-rosé.

EXEMPLE II: On prépare la composition suivante :

- 25 - méthosulfate de phénylamino-4' benzène azo-1':2 diméthyl-1,6 pyridinium..... 0,01 g
- méthosulfate de (1-anthraquinonylamino propyl) triméthyl ammonium..... 0,03 g
- cellulose quaternisée vendue sous la dénomination JR 400..... 2 g
- 30 - triéthanolamine q.s. pH 8
- eau q.s..... 100 g

Cette composition, légèrement gélifiée, est appliquée sur des cheveux préalablement lavés et décolorés avec un temps de pose de 10 minutes. On obtient des reflets rose intense nacré.

EXEMPLE III: On prépare la composition suivante :

- 35 - méthosulfate d'amino-4' hydroxy-8' naphthalène azo-1':2 méthyl-1 pyridinium..... 0,03 g
- méthosulfate de bis ( $\beta$ -hydroxyéthyl) amino-4' benzène-azo 1':2 diméthyl-1,4 pyridinium..... 0,02 g
- copolymère acétate de vinyle - acide crotonique

- (90/10)..... 2 g  
 - 2 amino 2-méthyl 1-propanol q.s.p..... 100 % de  
 neutralisation  
 - alcool éthylique q.s.p..... 100 cc

5 Cette solution alcoolique est conditionnée en aérosol avec un mélange de F.11/F.12, F11 étant le trichlorofluorométhane, et F12 étant le dichlorodifluorométhane, dans le rapport 60:40 à raison de 30 g de solution et 70 g de propulseur.

10 Appliquée sur des cheveux teints en châtain, cette laque confère à la chevelure un joli reflet cendré.

EXEMPLE IV:

On prépare la solution suivante

- méthosulfate de diméthylamino-4' benzène-azo-1':2  
 méthyl-1 pyridinium..... 0,010 g  
 15 - copolymère acétate de vinyle -acide crotonique  
 (90/10)..... 2 g  
 - 2-amino 2-méthyl 1-propanol q.s..... 100 % de  
 neutralisation  
 - alcool éthylique q.s.p..... 100 cc

20 Cette solution alcoolique est conditionnée en aérosol avec un mélange de F.11/F.12, le F.11 étant le trichlorofluorométhane et F.12 le dichlorodifluorométhane, dans le rapport 60/40 à raison de 30g de solution et 70g de propulseur.

25 Appliquée sur des cheveux teints en châtain clair, cette laque confère à la chevelure un reflet violacé.

EXEMPLE V : On prépare la solution suivante :

- colorant de l'exemple 10..... 0,050g  
 - copolymère acétate de vinyle/acide crotonique(90/10). 1,8 g  
 - copolymère acétate de vinyle/vinylpyrrolidone(40/60) 0,3 g  
 30 - alcool éthylique q.s.p.....50°  
 - triéthanolamine q.s. pH 7  
 - eau.....q.s.p.....100 cc

35 Appliquée sur des cheveux teints en châtain, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure des reflets violacés très lumineux.

**EXEMPLE VI:** On prépare la composition suivante :

- méthosulfate de nitro-2' diméthylamino-4' benzène azo-1':2 méthyl-1 pyridinium..... 0,5 g
- éthanol..... 40 g
- copolymère polyvinylpyrrolidone/acétate de vinyle (30/70)..... 1,5 g
- chlorure double de zinc et de N- $\overline{\text{I}}$  (N,N' éthyl, acétyl-amino éthyl) amino-4' phényl $\overline{\text{I}}$ aza-2 amino-3 benzo-quinone diimine..... 0,1 g
- triéthanolamine q.s.....pH 7
- Eau.....q.s..... 100 g

Cette composition est appliquée en tant que lotion de mise en plis sur cheveux naturellement gris à 95 % de cheveux blancs. On obtient une teinte violet cardinal.

**EXEMPLE VII:** On prépare la composition suivante :

- méthosulfate d' amino-4' méthoxy-3' benzène azo-1' :2 méthyl-1 pyridinium..... 0,02 g
- éthanol..... 50 g
- mono-butyl ester du copolymère méthyl vinyléther/anhydride maléique (vendu sous la dénomination GAN-TREZ ES 425)..... 2 g
- 1,4-( $\beta$  morpholino éthyl) diamino anthraquinone..... 0,2 g
- triéthanolamine q.s.....pH 8
- Eau .....q.s..... 100 g

Cette composition est appliquée sur cheveux décolorés, en tant que lotion de mise en plis. On obtient une nuance mauve.

**EXEMPLE VIII:** On prépare la composition suivante ;

- méthosulfate de diamino-2,4' méthyl-5' benzène azo-1':2 diméthyl-1,5 pyridinium.....0,04 g
- éthanol.....70 g
- polyvinylpyrrolidone K/30..... 3 g
- méthyl $\overline{\text{I}}$  (1-anthraquinonylamino propyl) triméthylammonium $\overline{\text{I}}$  sulfate..... 0,5 g
- triéthanolamine q.s. pH 6,5
- eau q.s.....100 g

Cette composition, appliquée en tant que lotion de mise en plis, sur cheveux naturellement blancs à 95 %, leur confère une teinte rose saumon.

EXEMPLE IX: On prépare la composition suivante :

- méthosulfate de diméthylamino-4' benzène azo-1':2  
diméthyl-1,5 pyridinium ..... 0,3 g
- éthanol..... 60 g
- 5 - Copolymère polyvinylpyrrolidone-acétate de vinyle  
30/70..... 2,5 g
- amino-2 hydroxy-4 benzène azo-1:1' hydroxy-4'  
benzène ..... 0,4 g
- triéthanolamine q.s. pH 6
- 10 - Eau q.s.....100 g

Cette composition, appliquée sur cheveux gris, en tant que lotion de mise en plis, leur confère une nuance cuivre nacré.

EXEMPLE X :

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- 15 - colorant de l'exemple 1..... 0,050 g
- Copolymère acétate de vinyle -acide crotonique  
(90/10)..... 1,8 g
- Copolymère acétate de vinyle-vinylpyrrolidone  
(40/60)..... 0,3 g
- 20 - Alcool éthylique.....q.s.p.....50°
- Triéthanolamine.....q.s.p. pH 9
- Eau.....q.s.p.....100 cc

Appliquée sur des cheveux naturels châtain, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure un joli reflet violacé très lumineux.

EXEMPLE XI :

On prépare la composition tinctoriale suivante:

- 25 - Colorant de l'exemple 2..... 0,050 g
- Copolymère acétate de vinyle-acide crotonique  
(90/10)..... 1,8 g
- 30 - Copolymère acétate de vinyle-vinylpyrrolidone  
(40/60)..... 0,3 g
- Alcool éthylique.....q.s.p. 50°
- Triéthanolamine.....q.s.p. pH 7
- Eau.....q.s.p.....100 cc

35 Appliquée sur des cheveux teints en châtain, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure une nuance châtain violacé.

EXEMPLE XII :

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- 40 - Colorant de l'exemple 6..... 0,050 g
- Copolymère acétate de vinyle-acide crotonique

- (90/10)..... 1,8 g
- Copolymère acétate de vinyle-vinylpyrrolidone (40/60)..... 0,3 g
  - Alcool éthylique.....q.s.p. 50°
  - acide citrique.....q.s.p. pH 5
  - eau.....q.s.p..... 100 cc

5

Appliquée sur des cheveux naturels châtain foncé, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure un reflet acajou particulièrement esthétique.

10

EXEMPLE XIII :

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- Colorant de l'exemple 8..... 0,050 g
- Copolymère acétate de vinyle-acide crotonique (90/10)..... 1,8 g
- Copolymère acétate de vinyle-vinylpyrrolidone (40/60)..... 0,3 g
- Alcool éthylique.....q.s.p. 50°
- acide citrique.....q.s.p. pH 5
- eau.....q.s.p..... 100 cc

15

20

Appliquée sur des cheveux teints en blond foncé, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure un reflet cendré particulièrement esthétique.

EXEMPLE XIV :

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- Colorant de l'exemple 3..... 0,050 g
- Copolymère acétate de vinyle-acide crotonique (90/10)..... 1,8 g
- Copolymère acétate de vinyle-vinylpyrrolidone (40/60)..... 0,3 g
- Alcool éthylique.....q.s.p. 50°
- Triéthanolamine.....q.s.p. pH 7
- Eau.....q.s.p..... 100 g

25

30

Appliquée sur des cheveux teints en blond, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure une nuance blond rosé particulièrement lumineuse.

35

EXEMPLE XV :

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- Colorant de l'exemple 7..... 0,050 g
- Copolymère acétate de vinyle-acide crotonique - (90/10)..... 1,8 g

40

- 5
- Copolymère acétate de vinyle-vinylpyrrolidone (40/60)..... 0,3 g
  - Alcool éthylique.....q.s.p....50°
  - acide citrique.....q.s.p.....pH 5
  - eau.....q.s.p..... 100 cc

Appliquée sur des cheveux naturels châains, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure de splendides reflets rouges orangés.

EXEMPLE XVI :

- 10
- On prépare la composition tinctoriale suivante :
- Colorant de l'exemple 4..... 0,050 g
  - Copolymère acétate de vinyle-acide crotonique (90/10)..... 1,8 g
  - copolymère acétate de vinyle-vinylpyrrolidone (40/60)..... 0,3 g
  - 15 - alcool éthylique.....q.s.p.....50°
  - Triéthanolamine.....q.s.p.Δ.pH 7
  - Eau.....q.s.p..... 100 cc

Appliquée sur des cheveux naturels châains, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure de très beaux reflets vives.

20 EXEMPLE XVII :

- On prépare la composition tinctoriale suivante :
- Colorant de l'exemple 9..... 0,050 g
  - copolymère acétate de vinyle-acide crotonique (90/10)..... 1,8 g
  - 25 - copolymère acétate de vinyle-vinylpyrrolidone (40/60)..... 0,3 g
  - Alcool éthylique.....q.s.p.;.....50°
  - Triéthanolamine.....q.s.p....pH 9
  - eau.....q.s.p..... 100 cc

30 Appliquée sur des cheveux teints en châain foncé, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure un splendide reflet cendré irisé.

EXEMPLE XIX :

- On prépare la composition tinctoriale suivante :
- Colorant de l'exemple 5..... 0,050 g
  - 35 - copolymère acétate de vinyle-acide crotonique (90/10)..... 1,8 g
  - copolymère acétate de vinyle-vinylpyrrolidone (40/60)..... 0,3 g

- alcool éthylique.....q.s.p.. 50°
- acide citrique.....q.s.p.. pH 5
- eau.....q.s.p..... 100 cc

5 Appliquée sur des cheveux naturels châtain foncé, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure des reflets cendrés mauves particulièrement lumineux.

#### EXEMPLE XX :

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- colorant de l'exemple 8..... 0,0312g
- 10 - colorant de l'exemple 4..... 0,0187g
- copolymère acétate de vinyle-acide crotonique (90/10)..... 1,8 g
- copolymère acétate de vinyle-vinylpyrrolidane (40/60)..... 0,3 g
- 15 - Alcool éthylique.....q.s.p....50°
- Triéthanolamine.....q.s.p....pH 7
- eau.....q.s.p..... 100 cc

Appliquée sur des cheveux teints en châtain, cette lotion de mise en plis confère à la chevelure une jolie nuance châtain cendré.

#### 20 : EXEMPLE XXI :

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- colorant de l'exemple 7..... 0,020 g
- colorant de l'exemple 9..... 0,025 g
- 25 -copolymère acétate de vinyle-acide crotonique (90/10)..... 1,8 g
- alcool éthylique.....q.s.p.....55°
- eau oxygénée à 200 volumes..... 5 cc
- acide orthophosphorique.....q.s.p. pH 3
- 30 - eau.....q.s.p..... 100 cc

Appliquée sur des cheveux naturels blond foncé, cette lotion de mise en plis éclaircit légèrement les cheveux, tout en leur apportant un reflet violine très lumineux.

#### EXEMPLE XXII :

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- 35 - Colorant de l'exemple 4..... 0,300 g
- hydroxyéthylpropylcellulose vendu sous la dénomination Methocel 65 Hg par Dow Chemical..... 0,7 g
- monoéthanolamine.....q.s.p.....pH 11,4
- eau.....q.s.p..... 100 g

40

Cette solution, appliquée sur des cheveux naturels



châtain foncé, rincée après 15 minutes, confère à la chevelure des reflets violine très lumineux.

EXEMPLE XXIII :

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- |   |  |        |
|---|--|--------|
| 5 | - Colorant de l'exemple 5.....   | 0,400g |
|   | - hydroxyéthylpropylcellulose vendu sous la dénomination Methocel 65 Hg 4000 par Dow Chemical... | 0,7 g  |
|   | - monoéthanolamine.....q.s.p.... pH 11,6   |        |
|   | - eau.....q.s.p.....   | 100 g  |

10 Cette solution, appliquée sur des cheveux naturels brun, rincée après 15 minutes, confère à la chevelure des reflets violacés.

EXEMPLE XXIV :

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- |    |   |       |
|----|---|-------|
|    | - Colorant de l'exemple 7.....  | 1,0 g |
| 15 | - butylcellosolve.....  | 8 g   |
|    | - propylèneglycol.....  | 8 g   |
|    | - Polyéthoxyéther d'alkylphénol vendu sous la dénomination "Remcopal 334" par la société Gerland..    | 22 g  |
| 20 | - Polyéthoxyéther d'alkylphénol vendu sous la dénomination "Remcopal 349" par la société Gerland..... | 22 g  |
|    | - ammoniacale à 22° Baumé.....  | 10 cc |
|    | - eau.....q.s.p.....  | 100 g |

25 On ajoute à 20 g de la solution ainsi préparée, 20 g d'eau oxygénée à 20 volumes.

On obtient ainsi un gel que l'on applique sur des cheveux châtain. Après 30 minutes, on lave les cheveux. Après séchage, la chevelure est éclaircie et présente une nuance châtain acajou.

EXEMPLE XXV

30 On prépare la composition tinctoriale suivante :

- |    |  |         |
|----|--|---------|
|    | - colorant de l'exemple 9.....                               | 0,035 g |
|    | - colorant nitroparaphénylènediamine.....                    | 0,012g  |
|    | - copolymère acétate de vinyle-acide crotonique (90/10)..... | 1,8 g   |
| 35 | - copolymère acétate de vinyle-vinylpyrrolidone (40/60)..... | 0,3 g   |
|    | - alcool éthylique.....q.s.p.....50°                         |         |
|    | - triéthanolamine.....q.s.p.....pH 7                         |         |
|    | - Eau.....q.s.p.....   | 100 cc  |

40 Appliquée sur des cheveux naturels châtain clair, cette

lotion de mise en plis confère à la chevelure des reflets violacés très lumineux.

# REVENDICATIONS

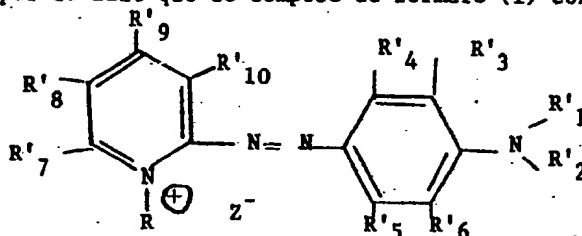
1. Composition tinctoriale pour cheveux humains selon la revendication 1 du brevet principal N° 72 19 934, renfermant en solution aqueuse ou hydroalcoolique, de pH compris entre 3 et 12, une quantité de 0,0005 à 5 % en poids d'au moins un colorant azoïque quaternaire de formule

5



caractérisée par le fait que le composé de formule (I) correspond à la formule générale :

10



dans laquelle R représente un groupement alcoyle inférieur de 1 à 4 atomes de carbone ;

15

R'10 représente un atome d'hydrogène ou un groupement alcoyle inférieur de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence méthyle ;

R'9 représente un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur de 1 à 4 atomes de carbone de préférence méthyle, ou un groupement -CN ;

20

R'8 représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que de préférence un atome de chlore, un groupement alcoyle inférieur de 1 à 4 atomes de carbone de préférence un groupement méthyle ;

R'7 représente un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur de préférence méthyle ou un groupement cyano ;

25

R'1 signifie un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur ou hydroxy-alcoyle inférieur, comportant de 1 à 4 atomes de carbone et de préférence  $\beta$ -hydroxyéthyle ;

R'2 signifie un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur, hydroxy-alcoyle inférieur, comportant 1 à 4 atomes de carbone et de préférence  $\beta$ -hydroxyéthyle, phényle ;

30

R'3 et/ou R'6 représente un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur de 1 à 4 atomes de carbone et de préférence méthyle, ou un groupement alcoxy inférieur de 1 à 4 atomes de carbone et de préférence méthoxy,

R'4 et/ou R'5 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que de préférence du chlore, un groupement alcoyle inférieur ayant 1 à 4 atomes de carbone et de préférence méthyle, un groupement nitro, amino ou acétylamino,

35

R'<sub>5</sub> et R'<sub>6</sub> peuvent également former un cycle insaturé à 6 chaînons portant un substituant chélaté et de préférence hydroxyle, avec un des atomes d'azote de la liaison azotique (auquel cas R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub>, R'<sub>3</sub>, R'<sub>4</sub> représentent uniquement hydrogène, Z<sup>-</sup> pouvant être un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel que halogénure (iodure, chlorure, bromure), fluoroborate, perchlorate, sulfate, acétate et en particulier méthosulfate, ou la forme mésomère de celui-ci.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'azotique quaternaire est présent dans des quantités comprises entre 0,01 et 1, 5% en poids.

3. Composition selon les revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle renferme un alcool de bas poids moléculaire, tel que l'éthanol ou l'isopropanol.

4. Composition selon les revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle renferme d'autres colorants directs tels que des colorants azotiques, des colorants anthraquinoniques, des colorants nitrés de la série benzénique, des indoanilines, des indophénols ou des indamines.

5. Composition selon les revendications 1 ou 2 constituant une lotion capillaire de mise en plis, caractérisée par le fait qu'elle renferme en solution hydroalcoolique au moins une résine cosmétique.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait qu'elle renferme de 20 à 70% en poids d'un alcool de bas poids moléculaire.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que l'alcool de bas poids moléculaire est l'éthanol ou l'isopropanol.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisée par le fait qu'elle renferme de 1 à 3% en poids de résine cosmétique.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisée par le fait que la résine cosmétique est la polyvinylpyrrolidone, un copolymère acide crotonique-acétate de vinyle, vinylpyrrolidone-acétate de vinyle ou anhydride maléique-éther butylvinyle.

10. Composition pour laque capillaire caractérisée par le fait qu'elle renferme en solution alcoolique au moins une résine cosmétique et au moins un azotique quaternaire tel que défini dans les revendications 1 ou 2.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait qu'elle renferme de 0,0005 à 5 % en poids d'azotique quaternaire.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que l'azotique quaternaire est présent dans des quantités comprises entre 0,01 et 1,5% en poids.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée par le fait que l'alcool qu'elle renferme est un alcool de bas

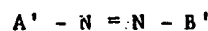
poids moléculaire.

14. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que l'alcool est l'éthanol ou l'isopropanol.

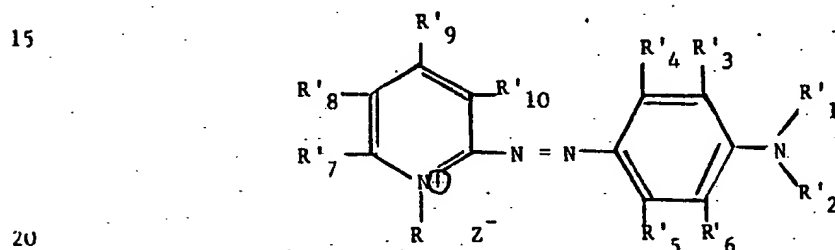
15. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisée par le fait qu'elle renferme de 1 à 3% en poids de résine cosmétique.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, caractérisée par le fait que la résine cosmétique est la polyvinylpyrrolidone, un copolymère acide crotonique-acétate de vinyle, vinylpyrrolidone-acétate de vinyle ou anhydride maléique-éther butylvinyle.

17. Composés de formule générale :

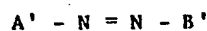


caractérisés par le fait qu'ils répondent à la formule :

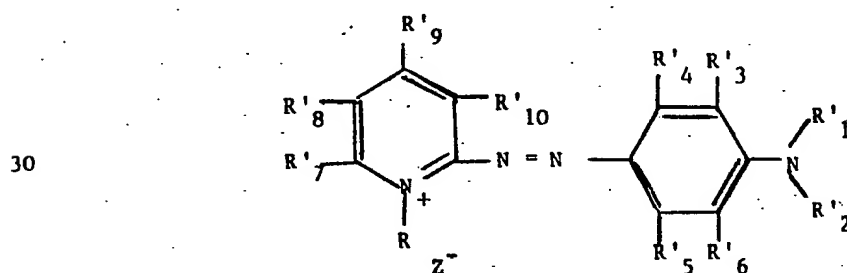


dans laquelle :  $R'_{10}$ ,  $R'_8$ ,  $R'_3$ ,  $R'_4$ ,  $R'_5$ ,  $R'_6$ ,  $R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R$  et  $Z^-$  ont les significations indiquées plus haut dans la définition de la formule générale (II) et où  $R'_9$  ou  $R'_7$  représentent un groupement cyano, quel que soient les significations des substituants mentionnés ci-dessus.

25 18. Composés de formule générale :



caractérisés par le fait qu'ils répondent à la formule :



35 dans laquelle  $R'_9$  et  $R'_7$  sont différents de  $-CN$  et  $R'_5$  et  $R'_6$  forment un cycle insaturé à six chaînons portant un substituant hydroxy, chélaté avec un atome d'azote de la liaison azotique auquel cas,  $R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R'_3$  et  $R'_4$  signifient hydrogène,  $R'_{10}$ ,  $R'_8$ ,  $R$  et  $Z^-$  ayant les mêmes significations qu'indiquées dans la revendication 1.

19. Composition tinctoriale telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus, au moins l'un quelconque des adjuvants habituellement utilisés en cosmétique, tels que des tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères ou zwitterioniques, des oxydants, des synergistes ou stabilisateurs, de mousse, des séquestrants, des surgraissants, des épaississants, des conservateurs, des agents dispersants, des agents gonflants, des agents de pénétration, des émoullients ou des parfums.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**